

$$v_{\text{PbS}_y\text{Se}_{1-y}} = 3.11 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{26200}{8.31 \cdot T}\right) \cdot S \cdot C_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}^{1.05} \times \\ \times C_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}^{0.22} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0.26} C_{\text{NH}_4\text{I}}^{-0.55} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.43} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0.06} C_{\text{Pb}^{2+}}.$$

Полученное уравнение позволяет прогнозировать и регулировать скорость образования твердых растворов $\text{PbS}_y\text{Se}_{1-y}$, и, следовательно, обеспечивать их целенаправленный синтез.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО WC

Кедин Н.А.⁽¹⁾, Николаенко И.В.^(1,2), Швейкин Г.П.⁽²⁾

⁽¹⁾Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾Институт химии твердого тела УрО РАН

620002, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Вольфрамовые твердые сплавы продолжают совершенствоваться и развиваться. Особенно в последнее время активно ведутся исследования в направлении использования принципов нанотехнологии, которые способствуют достижению в сплавах повышенной прочности, коррозионной стойкости, вязкости и пластичности. Разработанные ранее способы являются или малопроизводительными технологиями, или имеют сложное аппаратурное оформление.

В данном докладе предлагается новый способ получения ультрадисперсного карбида вольфрама, включающий классическое жидкофазное осаждение на инертном носителе и низкотемпературную микроволновую обработку.

Прекурсор для синтеза карбида вольфрама получали из свежесоажденной вольфрамовой кислоты на углеродном носителе. Исходные осадки получали осаждением из водных растворов вольфрамата аммония (концентрацией 38-40 г/л по W) соляной кислотой (15 %). Сажу вводили в расчете на оксид WO_3 :C=1:3-4. В работе использовали сажу двух производителей с частицами шарообразной и слоистой структуры с удельной поверхностью – 18,1 и 67 м²/г соответственно.

Как показали исследования, прекурсор представляет собой тесную механическую смесь вольфрамовой кислоты и углерода. Удельная поверхность прекурсора колеблется в диапазоне от 30 до 65 м²/г в зависимости от количества и качества вводимого углерода. Размеры частиц оценивались планометрически по фотографиям с РЭМ и составили:

толщина от 10 до 50 нм, диаметр – 200 нм (на основе замеров для более чем 400 частиц). При помощи рентгенофазового анализа установлено, что вольфрамовая кислота изначально формируется в моноклинной модификации, далее в процессе сушки при 100°C образуется гидрат $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при более высоких температурах 200°C и выше во время дегидратации формируется оксид вольфрама моноклинной модификации.

Проведенные термогравиметрические исследования образцов показали, эндотермические эффекты при температурах от 80°C до 200°C, которые связаны с выделением в газовой фазе гидратной влаги и аммиака. Плавные переходы в экзоэффекты наблюдали при температурах ~380°C и ~650°C, которые связаны с формированием оксидных фаз. Плавные тепловые переходы объясняются присутствием сажи, через которую происходит плавное рассеяние тепла.

Синтез карбида вольфрама проводили в микроволновой муфельной печи М-01 фирмы “Урал-Гефест” мощностью 700 Вт и частотой $2,45 \div 3,00$ ГГц при температурах 1000-1100°C и выдержке 15-30 минут. Разогрев вели со скоростью 10° в минуту до 500°C и 5° в минуту до 1000°C. Изучая процесс карбидизации удалось зафиксировать все фазы, через которые происходит восстановление оксида вольфрама до карбида:



Установлено, что WO_2 кристаллизуется в моноклинной модификации, W_2C в орторомбической, а металлический вольфрам в кубической ячейке. Ультрадисперсный порошок карбида вольфрама гексагональной модификации получили с размерами частиц 200-400 нм и удельной поверхностью 15 м²/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО КЗТС по договору № 22 от 19.03.2010 г.